

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07H 15/04 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/10132 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1993 (27.05.93) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02552 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. November 1992 (06.11.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 37 636.6 15. November 1991 (15.11.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : WEUTHEN, Manfred [DE/DE]; Hermann-Löns-Weg 102, D-5650 Solingen 11 (DE). HILL, Karlheinz [DE/DE]; Am Hasenbusch 1, D-4006 Erkrath (DE). SCHULZ, Paul [DE/DE]; Auf dem Scheidt 35, D-5600 Wuppertal 1 (DE). | | | (81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| (54) Title: METHOD OF PREPARING ALKYL AND/OR ALKENYL OLIGOGLYCOSIDES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKYL- UND/ODER ALKENYLOLIGOGLYKOSIDEN (57) Abstract <p>Described is a method of preparing alkyl and/or alkenyl oligoglycosides with short reaction times and in high yields by acetalating glucose with fatty alcohols at elevated temperature in the presence of sulphomonocarboxylic acids with 2 to 8 carbon atoms, anhydrides of such acids or mixed cyclic sulphonic acid/carboxylic acid anhydrides as acid catalysts, removing the water of reaction and subsequently processing up the reaction products.</p> (57) Zusammenfassung <p>Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside lassen sich in kurzen Reaktionszeiten und hohen Ausbeuten herstellen, indem man Glykose mit Fettalkoholen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Sulfomonocarbonsäuren mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, deren Carbonsäureanhydriden oder gemischten cyclischen Sulfonsäure-Carbonsäureanhydriden als saure Katalysatoren acetalisiert, das Reaktionswasser entfernt und die Reaktionsprodukte anschließend aufarbeitet.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröfentlichen.

AT Österreich
 AU Australien
 BB Barbados
 BE Belgien
 BF Burkina Faso
 BG Bulgarien
 BJ Benin
 BR Brasilien
 CA Kanada
 CF Zentrale Afrikanische Republik
 CG Kongo
 CH Schweiz
 CI Côte d'Ivoire
 CM Kamerun
 CS Tschechoslowakei
 CZ Tschechischen Republik
 DE Deutschland
 DK Dänemark
 ES Spanien
 FI Finnland

FR Frankreich
 GA Gabon
 GB Vereinigtes Königreich
 GN Guinea
 GR Griechenland
 HU Ungarn
 IE Irland
 IT Italien
 JP Japan
 KP Demokratische Volksrepublik Korea
 KR Republik Korea
 KZ Kasachstan
 LI Liechtenstein
 LK Sri Lanka
 LU Luxemburg
 MC Monaco
 MG Madagaskar
 ML Mali
 MN Mongolei

MR Mauritien
 MW Malawi
 NL Niederlande
 NO Norwegen
 NZ Neuseeland
 PL Polen
 PT Portugal
 RO Rumänien
 RU Russische Föderation
 SD Sudan
 SE Schweden
 SK Slowakischen Republik
 SN Senegal
 SU Soviet Union
 TD Tschad
 TG Togo
 UA Ukraine
 US Vereinigte Staaten von Amerika
 VN Vietnam

- 1 -

**Verfahren zur Herstellung
von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden**

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden durch Acetalisierung von Glykosen mit Fettalkoholen bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Sulfomonocarbonsäuren als sauren Katalysatoren, Entfernen des Reaktionswassers und anschließende Aufarbeitung.

Stand der Technik

Oberflächenaktive Alkyloligoglykoside, insbesondere Alkyloligoglucoside, sind seit langem als wertvolle Rohstoffe für die Herstellung von Waschmitteln und kosmetischen Produkten bekannt. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise entweder durch direkte Acetalisierung von Glykose mit Fettalkoholen ("Direktsynthese") oder über die Zwischenstufe der Butylglykoside, die einer Umacetalisierung mit Fettalkoholen unterworfen werden ("Butanol-Route"), wobei das Reaktionswasser sowie gegebenenfalls Butanol kontinuierlich aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Die Aufarbeitung der rohen Alkyloligoglykoside umfaßt die Neutralisation der Produkte, das

- 2 -

Abtrennen des überschüssigen Fettalkohols sowie gegebenenfalls Bleiche und Anpassung. Im Hinblick auf den umfangreichen Stand der Technik sei stellvertretend auf die Druckschriften EP 0 319 616 A1 und WO 89/00923 verwiesen.

Die Acetalisierung von Glykosen bzw. die Umacetalisierung von Glykosiden mit Fettalkoholen erfolgt stets in Gegenwart saurer Katalysatoren. Typische Beispiele hierfür sind Schwefelsäure [US 3,974,138], Alkylbenzolsulfonsäure [US 5,003, 057], p-Toluolsulfonsäure [EP 0 301 298 A1] oder Sulfobernsteinsäure [EP 0 415 192 A1].

Der Einsatz der genannten Katalysatoren ist jedoch mit technischen Schwierigkeiten verbunden. Bei der Verwendung von Schwefelsäure kann es zu einer partiellen Verkokung der Glykose kommen, Alkylbenzolsulfonsäure zeigt eine unbefriedigende katalytische Aktivität, die Verwendung von p-Toluolsulfonsäure ist mit unvollständigen Ausbeuten verbunden und Sulfobernsteinsäure ist nicht zufriedenstellend biologisch abbaubar.

Die Aufgabe der Erfindung bestand somit darin, neue Katalysatoren für die Acetalisierung von Glykosen bzw. für die Umacetalisierung von Glykosiden mit Fettalkoholen zu entwickeln, die frei von den geschilderten Nachteilen sind.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden durch Acetalisierung von Glykose mit Fettalkoholen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von sauren Katalysatoren, Entfernen des Reaktionswassers und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, das sich dadurch auszeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Sulfomonocarbonsäuren mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, deren Carbonsäureanhydride und/oder deren gemischten cyclischen Carbonsäure-Sulfonsäureanhydriden als saure Katalysatoren durchführt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Verwendung von Sulfomonocarbonsäuren in der Acetalisierung nicht nur zu hohen Ausbeuten und geringen Mengen an unerwünschten Nebenprodukten, insbesondere Polyglykose, führt, sondern auch mit kurzen Reaktionszeiten und damit einer vorteilhaften Anlagenauslastung verbunden ist. Des weiteren lassen sich die Sulfocarbonsäuren problemlos in Fettalkohole einarbeiten und sind somit leicht dosierbar. Schließlich zeichnen sich die Katalysatoren durch eine hohe ökologische und toxikologische Verträglichkeit aus.

Sulfomonocarbonsäuren stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, kurzkettige Hydroxycarbonsäuren zu sulfatieren und anschließend mit Bisulfit umzusetzen. Des weiteren ist es ebenfalls möglich, kurzkettige aliphatische Carbonsäuren oder Benzoesäure in inerten Lösungsmitteln

- 4 -

vorzulegen und mit Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure oder Schwefeltrioxid zu sulfonieren [Rec. trav.chim. 43, 297, 420 (1924); 71, 814 (1952)].

Sulfomonocarbonsäuren, die als Katalysatoren im Sinne der Erfindung in Betracht kommen, weisen 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Typische Beispiele sind Sulfoessigsäure, Sulfopropionsäure, Sulfobuttersäure, Sulfovaleriansäure, Sulfocaprinsäure, Sulfocaprylsäure, Sulfocaprin-säure oder Sulfobenzoessäure. Die Sulfomonocarbonsäuren können auch in Form ihrer Carbonsäureanhydride oder der gemischten cyclischen Sulfonsäure-Carbonsäure-Anhydride eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Sulfoessigsäureanhydrid sowie das gemischte cyclische Sulfonsäure-Carbonsäure-Anhydrid der Sulfopropionsäure.

Die sauren Katalysatoren können in Mengen von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf die Glykose - eingesetzt werden.

Unter Glykosen, die als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosiden im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens in Betracht kommen, sind Aldosen bzw. auch Ketosen im weitesten Sinne zu verstehen. Typische Beispiele sind Glucose, Fructose, Mannose, Galactose, Talose, Gulose, Allose, Altrose, Idose, Arabinose, Xylose, Lyxose und Ribose. Vorzugsweise werden wegen der besseren Reaktionsfähigkeit die Aldosen verwendet. Unter den Aldosen kommt wegen ihrer leichten Zugänglichkeit und Verfügbarkeit in technischen Mengen insbesondere die Glucose in Betracht. Die nach dem Verfahren der Erfindung besonders bevorzugt hergestellten

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind deshalb die Alkyl und/oder Alkenyloligoglucoside.

Handelsübliche Glucose enthält in der Regel 1 Mol Kristallwasser. Diese kristallwasserhaltige Glucose kann ohne weiteres verwendet werden. Es hat es sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, das Kristallwasser zusätzlich, und zwar vor dem Inkontaktbringen mit dem Katalysator aus dem Reaktionsmilieu durch thermische Maßnahmen zu entfernen. Nachdem aber auch wasserfreie Glucose in großen Mengen am Markt erhältlich ist, wird diese bevorzugt in Form eines feinteiligen Pulvers eingesetzt.

Unter **Fettalkoholen** sind primäre, aliphatische Alkohole zu verstehen, die der Formel (I) folgen,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

Typische Beispiele sind n-Butanol, i-Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Myristylalkohol, Laurylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Behenylalkohol und Erucylalkohol sowie deren Gemische.

Wie in der Fettchemie üblich, können die Fettalkohole auch in Form technischer Gemische vorliegen, wie sie z. B. durch Hochdruckhydrierung von Methylestern auf Basis pflanzlicher oder tierischer Öle und Fette, beispielsweise Palmöl,

- 6 -

Palmkernöl, Kokosöl, Rüböl, Sonnenblumenöl oder Rindertalg erhalten werden. Eine weitere Gruppe technischer geeigneter primärer Alkohole stellen die Oxoalkohole des angegebenen Kohlenstoffzahlbereichs dar, die durch Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxoreaktion gewonnen werden und einen Anteil von 5 bis 25 Gew.-% verzweigter Species enthalten können. Bevorzugt ist der Einsatz von technischen Kokosfettalkoholschnitten mit 12 bis 18, vorzugsweise 12 bis 14 Kohlenstoffatomen.

Das molare Einsatzverhältnis von Glykose zu Fettalkohol kann dabei 1 : 1,5 bis 1 : 10, vorzugsweise 1 : 3 bis 1 : 5 betragen.

Die Sulfomonocarbonsäuren können mit der Glykose und dem Fettalkohol unter Rühren in Kontakt gebracht werden. Dabei ist es unkritisch, ob die Vermischung vor dem Aufheizen stattfindet oder ob der Katalysator zu der auf Reaktionstemperatur erhitzten Mischung aus Glykose und Fettalkohol zudosiert wird. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Sulfomonocarbonsäuren in einem Teil des Fettalkohols präformiert, d.h. bei Temperaturen von 20 bis 40°C unter Rühren gelöst, und anschließend der Reaktionsmischung aus Glykose und restlichem Fettalkohol bei der Reaktionstemperatur zugesetzt. In manchen Fällen, insbesondere bei der Herstellung von kurzkettigen Alkyl- und/oder Alkenylglykosiden, kann es jedoch auch vorteilhaft sein, wenn der vorgelegte Fettalkohol und das Lösungsmittel für den sauren Katalysator verschieden sind. Beide Ausführungsformen haben sich im Hinblick auf eine leichte Löslichkeit des Katalysators im Reaktionsansatz als optimal erwiesen.

- 7 -

Die eigentliche Acetalisierung kann bei Temperaturen von 80 bis 130, vorzugsweise 90 bis 120°C erfolgen, wobei es sich als vorteilhaft erwiesen hat, die Reaktion unter einem verminderten Druck von 1 bis 100 mbar durchzuführen.

Zur Verlagerung des Gleichgewichtes empfiehlt es sich ferner, das gebildete Reaktionswasser sowie Wasser, das mit den Einsatzstoffen eingetragen wurde, kontinuierlich beispielsweise mit Hilfe einer Destillationsvorrichtung zu entfernen. Werden kurzkettige Fettalkohole eingesetzt, die mit Wasser leicht flüchtige Azeotrope bilden, empfiehlt es sich, die wäßrigen Alkohole nach der Destillation aufzuarbeiten und das Wertprodukt wieder zurückzuführen.

Das Ende der Reaktion kann dadurch erkannt werden, daß kein weiteres Reaktionswasser gebildet und abdestilliert wird. Um sicherzustellen, daß sich die Glykose möglichst vollständig, d. h. zu mindestens 99 Gew.-% - bezogen auf die Ausgangsmenge - umgesetzt hat, empfiehlt es sich, die Reaktionsmischung bei der Reaktionstemperatur einer Nachreaktion zu unterwerfen und den Restzuckergehalt beispielsweise durch die FEHLING-Probe zu überprüfen.

Die weitere Aufarbeitung der rohen Alkyl- und/oder Alkenyl-oligoglykoside kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Zunächst werden die sauren Reaktionsprodukte mit Alkali- und/oder Erdalkalioxiden, -hydroxiden oder -carbonaten neutralisiert und anschließend der überschüssige Fettalkohol destillativ, vorzugsweise unter Verwendung eines Dünnschichtverdampfers bei einer Temperatur von 160 bis 240°C und einem verminderten Druck von 1 bis 10 mbar abgetrennt. In den

- 8 -

meisten Fällen ist es empfehlenswert, die resultierenden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside einer Bleiche zu unterziehen und gegebenenfalls gleichzeitig mit Wasser anzupasten.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside zeichnen sich durch einen niedrigen Polyglykosegehalt aus und weisen oberflächenaktive Eigenschaften auf. Sie eignen sich daher zur Herstellung von Wasch-, Spül- und Reinigungsmitteln sowie Produkten zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 25 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - enthalten sein können.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

Allgemeine Versuchsvorschrift. In einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Destillationsaufsatz und Innenthermometer wurden 180 g (1 Mol) wasserfreie Glucose und 870 g (4,5 mol) C_{12/14}-Kokosfettalkohol (Lorol(R) S, Hydroxylzahl 290, Fa.Henkel KGaA, Düsseldorf, FRG) vorgelegt und unter einem verminderten Druck von ca. 20 mbar auf 110°C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 0,1 bis 0,5 Gew.-% - bezogen auf die Glucose - Katalysator in Form einer 5 gew.-%igen Lösung in Kokosfettalkohol versetzt. Zur Verlagerung des Gleichgewichtes wurde das Reaktionswasser kontinuierlich abdestilliert und die Reaktion abgebrochen, nachdem die Wasserabscheidung beendet war und der Restgehalt an nicht umgesetzter Glucose in der Mischung weniger als 1 Gew.-% - bezogen auf die Ausgangsmenge - betrug. Danach wurde die Reaktionsmischung mit Magnesiumoxid neutralisiert und der überschüssige Kokosfettalkohol unter vermindertem Druck (ca. 1 mbar) und einer Temperatur von 180°C mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers abgetrennt.

Angaben zu den Versuchsansätzen sowie die Kenndaten der Produkte sind in Tab.1 zusammengefaßt.

Tab.1: Acetalisierung von Glucose mit Kokosfettalkohol
Prozentangaben als Gew.-%

| Bsp. | Kat. | <u>c(Kat)</u> % | <u>t</u> min | <u>A</u> g | <u>c(Pol)</u> % | DP |
|------|------|--------------------|-----------------|---------------|--------------------|------|
| 1 | A1 | 0,1 | 390 | 288 | 5,2 | 1,37 |
| 2 | A2 | 0,1 | 330 | 285 | 5,5 | 1,34 |
| V1 | B | 0,1 | 900 | 286 | 5,7 | 1,33 |
| V2 | B | 0,5 | 420 | 286 | 6,1 | 1,33 |

Legende:

Kat. = Katalysator

c(Kat) = Katalysatorkonzentration

t = Reaktionszeit

A = Ausbeute

c(Pol) = Gehalt an Polyglucose

DP = Durchschnittlicher Polymerisationsgrad

A1 = Sulfoessigsäure

A2 = Gemischtes cyclisches Sulfonsäure-Carbonsäureanhydrid der Sulfopropionsäure

B = Dodecylbenzolsulfonsäure

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyl-oligoglykosiden durch Acetalisierung von Glykose mit Fettalkoholen bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von sauren Katalysatoren, Entfernen des Reaktionswassers und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Sulfo-monocarbonsäuren mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, deren Carbonsäureanhydriden und/oder gemischten cyclischen Sulfonsäure-Carbonsäureanhydriden als saure Katalysatoren durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als saure Katalysatoren Sulfoessigsäure, Sulfopropionsäure, Sulfobuttersäure oder Sulfobenzoesäure einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die sauren Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% - bezogen auf die Glykose - einsetzt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Glykose Glucose einsetzt.

- 12 -

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettalkohole der Formel (I) einsetzt,



in der R^1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02552

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. 5 C07H15/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. 5 C07H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | EP,A,0 415 192 (HENKEL KGAA) 6 March 1991 cited in the application see the whole document | 1-5 |
| A | see page 3, line 35 - line 36 -- | 1 |
| Y | AU,B,538 363 (ICI AUSTRALIA) 9 August 1984 see page 5, line 2 - page 6, line 24; claims 1,3-5 -- | 1-5 |
| Y | CHEMICAL ABSTRACTS; Vol. 91, No. 19, 5 November 1979, Columbus, Ohio, US; abstract No. 157440v, H. HAGIWARA ET AL. 'Alkylphenols' page 612 ; column 1 ; see abstract & JP,A,54 084 537 (...) -- --.-.-.- | 1-5 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 1993 (15.01.93)

Date of mailing of the international search report

28 January 1993 (28.01.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9202552
SA 66275

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 15/01/93

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------|---------------------|
| EP-A-0415192 | 06-03-91 | DE-A- | 3927919 | 28-02-91 |
| | | CN-A- | 1049667 | 06-03-91 |
| | | WO-A- | 9102742 | 07-03-91 |
| | | EP-A- | 0489110 | 10-06-92 |
| <hr/> | | | | |
| AU-B-538363 | 09-08-84 | AU-A- | 7146081 | 17-12-81 |
| <hr/> | | | | |

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C07H15/04

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff ⁷

Klassifikationssystem

Klassifikationssymbole

Int.Kl. 5

C07H

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸**III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN** ⁹

| Art. ⁹ | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
|-------------------|---|----------------------------------|
| Y | EP,A,0 415 192 (HENKEL KGAA) 6. März 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument | 1-5 |
| A | siehe Seite 3, Zeile 35 - Zeile 36 --- | 1 |
| Y | AU,B,538 363 (ICI AUSTRALIA) 9. August 1984 siehe Seite 5, Zeile 2 - Seite 6, Zeile 24; Ansprüche 1,3-5 --- | 1-5 |
| Y | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 19, 5. November 1979, Columbus, Ohio, US; abstract no. 157440v, H. HAGIWARA ET AL. 'Alkylphenols' Seite 612 ;Spalte 1 ; siehe Zusammenfassung & JP,A,54 084 537 (...) ----- | 1-5 |

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :^{"A"} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^{"E"} älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^{"L"} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^{"O"} Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht^{"P"} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^{"T"} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^{"X"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden^{"Y"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist^{"&"} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist**IV. BESCHEINIGUNG**

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. JANUAR 1993

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23. 01. 93

Internationale Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

BRENNAN J.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202552
SA 66275

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15/01/93

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP-A-0415192 | 06-03-91 | DE-A- 3927919 | 28-02-91 |
| | | CN-A- 1049667 | 06-03-91 |
| | | WO-A- 9102742 | 07-03-91 |
| | | EP-A- 0489110 | 10-06-92 |
| ----- | | | |
| AU-B-538363 | 09-08-84 | AU-A- 7146081 | 17-12-81 |
| ----- | | | |

EPO FORM P043

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82